

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-000860

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

B01J 20/30  
B01D 53/02  
B01J 19/08  
B01J 20/18  
B01J 20/20  
B01J 20/26  
C08F292/00

(21)Application number : 11-178335

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 24.06.1999

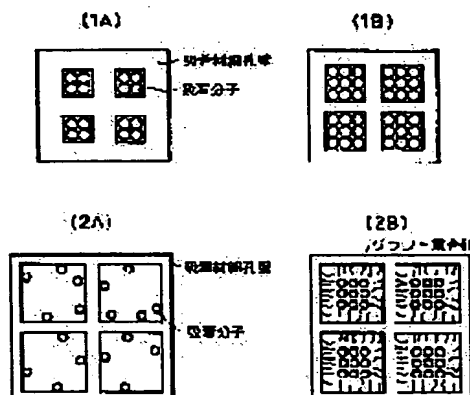
(72)Inventor : NAKAMURA NAOKI

## (54) GAS ADSORBING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a gas adsorbing material with the pore diameter and/or adsorptivity controlled in accordance with the kind of a gas to be adsorbed and its production method.

**SOLUTION:** In the production of a gas adsorbing material adsorbing a gas into the pore, the adsorbing material is exposed to a plasma atmosphere to enlarge the pore, and the pore diameter is adjusted in accordance with the kind of the gas to be adsorbed. In this method, graft polymerization is brought about in the pore to decrease the effective diameter of the pore, and the effective diameter is adjusted in accordance with the gas to be adsorbed. A functional group adsorbing the gas is preferably imparted to the graft polymerization.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-1860

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)1月8日

G 03 F 7/039

5 0 1

7267-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高解像度放射線感応ポジ型レジスト

⑮ 特 願 昭63-145207

⑯ 出 願 昭63(1988)6月13日

⑰ 発明者 米 澤 正 次 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
 ⑱ 発明者 杉 浦 猛 雄 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

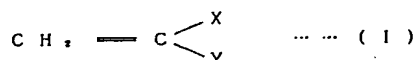
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高解像度放射線感応ポジ型レジスト

## 2. 特許請求の範囲

## (I) 一般式



(ただし、式中のXはアルキル基又はハロゲン、Yはアルキル基又はハロゲン化アルキル基)にて表わされるモノマーの単分散単独重合体もしくはこの群から選ばれる2種以上のモノマーを重合させて得た単分散共重合体を使用することを特徴とする高解像度放射線感応ポジ型レジスト。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、モノマーの単分散単独重合体もしくは異なるモノマー群の2種以上よりなる単分散共重合体を主剤とした高解像度放射線感応性レジストに関するものである。

## &lt;発明の技術的背景&gt;

半導体集積回路の光学式露光の限界である0.5 μm以下のレベルのリソグラフィ技術として電子線直接描画、X線リソグラフィーさらには集束イオンビームによる露光技術が提案されており、既に実現化の段階を迎えつつあるが、これに対応できるレジストの開発がおくれている。これらレジスト材料には放射線を照射することにより、架橋反応を起し、現像液に不溶化するネガ型と放射線を照射することにより、レジストの主剤ポリマーが主鎖分裂反応を起こし、低分子量化することにより現像液に溶解易くなり、照射領域のレジストが除かれるポジ型がある。

ネガ型レジストの特徴は高感度であるが、解像度が低いことである。

これに対し、ポジ型レジストの特徴は解像度は高いが、感度が劣ることである。

最近、半導体集積回路の高集積化への産業界の要求はますますエスカレートして来ており、高感度で生産性の優れたネガ型レジストも、その低解

## 特開平2-1860 (2)

像度の故に、後退を余儀なくされ、ポジ型レジストが主流になってきている。

<従来技術の問題点>

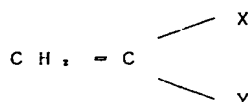
ポジ型レジストの代表的主剤ポリマーにはポリメチルメタクリレート(P-MMA)があり、その解像度は $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ と云われているが、電子ビームに対する感度が $5 \times 10^{-3} \text{C}/\text{cm}^2$ と極めて低く、ネガ型レジストに比べて劣り、実用レジストには程遠い。

ポジ型レジストはその解像度に比べ、従来開発されているレジストの大半が感度が劣り、性能的にバランスを欠くため、集中的に検討されている。

これらの感度の改善の為に提案されている多くが、Cl、Br、F、I、S、O、Nなどの電子吸引基の導入によるものであり、一例を挙げれば、ポリヘキサフルオロブチルメタクリレート、ポリトリクロロエチルメタクリレート、ポリブテン-1スルホン、ポリトリフルオロエチル $\alpha$ -クロロアクリレート、ノボラック-ポリ2-メチル1-ペンテンスルホン混合物などがある。

本発明は上述の一般式(1)の単独重合体もしくは共重合体で構成される。これらポリマーを主剤とするポジ型レジストは $2 \sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の実用感度を持ち、P-MMAに比べ10~25倍の優れた生産性と線幅 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の実用解像度即ち、16メガビットD-RAM以降の大規模集積回路にも充分適応する大幅な加工精度の向上の見とおしを得て本発明を完成させた。

本発明で用いられるモノマーは次式で表される。



ただし、式中のXはアルキル基又はハロゲン、Yはアルキル基又はハロゲン化アルキル基であり、具体的にはトリフルオロエチルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロブチルメタクリレート、トリフルオロエチル $\alpha$ -クロロアクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピル $\alpha$

解像度の改善にはネガ型レジストでは、スチレン、P-ジメチルアミノメチルスチレン、イソブレンなどをブチリチウムなどのアニオン重合開始剤を使用して、単分散ポリマーを合成し、解像度が顕著に向上することが報告されている。

<発明の目的>

本発明は上述の一般式(1)の単分散単独重合体もしくは共重合体をレジスト主剤ポリマーに採用することにより、例えばD-RAMにして16メガビット以降の大規模集積回路用レジスト材料の提供を目的とする。

なお、このような大規模集積回路用レジスト材料の必須条件は高解像度と高感度を有する材料であることは言うまでもない。

<発明の構成>

本発明はその分子内に電子吸引基O、Cl、F、Br、Iを保有し、放射線に対して極めて高い感度特性を持ち、解像度の顕著な向上が期待される単分散ポリマーを導入した放射線感応性レジストである。

$\alpha$ -クロロアクリレートなどである。

これらのモノマーは通常の合成法で得られたものをカルシウムハイドライド等で脱水精製したもので良い。また、これらのモノマーを重合して単分散の重合体を得る方法としては、アニオン重合開始剤を用いた低温アニオン重合法をあげることができる。すなわち、低温下(例えば $-20^\circ\text{C} \sim -100^\circ\text{C}$ )で反応を制御することにより重合はゆるやかに進み、分子量のそろった重合体(分散度 $\approx 1$ )が得られる。

以上の単分散単独重合体、単分散共重合体ともに通常分子量2万~200万であるが、好ましくは20万~100万のものが使用される。

<発明の効果>

本発明による高解像度放射線感応レジストは従来のP-MMAレジストに比べて、 $1/10 \sim 1/25$ 程度の放射線照射量で足りる、極めて高い感度特性を有するとともに単分散ポリマーの採用により、線幅 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の極めて高い解像度を示す優れたレジストであり、例えば16メガビットD-RAM以降の

## 特開平2-1860 (3)

半導体大規模集積回路製造の際の電子ビーム、X線リソグラフィ工程におけるような超高密度彫刻に適するものであり、加工精度の大幅な向上とラチチュードの広い回路設計を保證するとともに放射線に対する優れた感度特性はX線リソグラフィにおけるスループットの向上とコストの低減に大きな効果をもたらすものである。

以上、この発明の実施例を示すが、この発明はこれらの実施例に限定されるものではないことは云うまでもない。

## 実施例 1

アニオン重合開始剤 1、1-ジフェニル 3-メチルベンチルリチウムを  $1 \times 10^{-4}$  モル含む常法により完全脱水した THF 溶液 50 ml をフラスコ内に導入し、乾燥  $N_2$  気流中でフラスコ内を  $-75^\circ C$  に冷却した。この系内を充分にかきまぜながら、常法により充分脱水したトリフルオロエチルメタクリレート (TFEMA) 50.4 g (0.3 モル) / 100 ml 完全脱水 THF 溶液を系内温度を  $-75^\circ C$  に保ちながら、乾燥  $N_2$  気流下で手早く加えて約 5 時間かきまぜながら反

レジスト膜の接着性も良好であることを確認した。

これをエッチング液 (硝酸セリウムアンモン / 過塩素酸) によりエッチングしたところ、 $0.3 \mu m$  の直線状のシャープなパターンが SEM により観察された。

## 比較例 1

分散度 3.8、分子量 35.5 万の TFEMA 単独重合体をレジスト主剤とした場合は、実施例 1 と同一条件下の解像度は  $0.8 \mu m$  であった。

## 実施例 2

実施例 1 と同様にして得られたトリフルオロエチル  $\alpha$ -クロロアクリレート (TFECA) アニオン重合単独重合体の分散度は 1.12 で分子量は 34.8 万であった。

この重合体の 6.1 重量 % MCA 溶液を作り、回転塗布法により、 $0.5 \mu m$  厚の熱酸化シリコン層上に塗布して  $0.53 \mu m$  の膜厚の重合体膜を得た。これを  $200^\circ C$ 、30 分加熱処理 (ブリーク) した後、加速電圧 10KV、 $2 \times 10^{-4} C/cm^2$  の電子線を所定パターンに従ってレジスト面に照射した。続いて、こ

応させ、メタノールを加えてポリマーの活性点を失活させ、これを系外にとりだして再沈澱法により精製を行なった後、その分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) - 光散乱法により求めたところ、その分子量は 38.5 万で、分散度は 1.09 であった。

この重合体の 6.5 重量 % メチルセロソルブアセテート (MCA) 溶液を作り、回転塗布法により、 $0.5 \mu m$  厚の熱酸化シリコン層上に塗布して、 $0.51 \mu m$  の膜厚の重合体膜を得た。

これを  $200^\circ C$ 、15 分加熱処理 (ブリーク) した後、加速電圧 10KV、 $2.5 \times 10^{-4} C/cm^2$  の電子線を所定パターンに従ってレジスト膜面に照射した。続いて、これを大気中に取り出して、 $25^\circ C$  のエチルセロソルブとイソプロピルアルコール (IPA) の 7 : 3 の現像液に 5 分間浸漬して現像し、IPA でリンスして乾燥した。次いで  $80^\circ C$ 、15 分ポストブリークをし、このレジスト膜を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、電子線照射領域のレジストは完全に除去され、しかも熱酸化シリコン層と

れを大気中に取り出して、メチルイソブチルケトン (MIBK) と IPA の 8 : 2 の現像液に  $25^\circ C$ 、5 分間浸漬して現像し、IPA でリンスして乾燥後、 $110^\circ C$ 、30 分ポストブリークをし、このレジスト膜を SEM で観察したところ、電子線照射領域のレジストは完全に除去されていることが確認された。

これを実施例 1 に準じてエッチングしたところ、 $0.3 \mu m$  のシャープなパターンが得られた。

## 比較例 2

分散度 3.3、分子量 37.5 万の TFECA 単独重合体をレジスト主剤とした場合は実施例 2 と同一条件下の解像度は  $0.5 \mu m$  であった。

## 実施例 3

実施例 1 と同様にしてトリフルオロエチルメタクリレートの単分散アニオン重合体を得、このリビングポリマーに対し、1/2 (モル比) の 2,2,3,3-フルオロプロピルメタクリレート (TFPMA) を加えて得た共重合体 (TFEMA/TFPMA=2/1 (モル比)) の分散度は 1.14、分子量は 42.5 万であった。

この共重合体の 6.3 重量 % MCA 溶液を作り、回

特開平2-1860(4)

## 手続補正書(自発)

昭和63年12月26日

特許庁長官殿



転塗布法により、 $0.5\ \mu\text{m}$ の膜厚の熱酸化シリコン層上に塗布して $0.52\ \mu\text{m}$ の膜厚の共重合体膜を得た。これを $180\ ^\circ\text{C}$ 、15分プリベークした後、加速電圧 $10\text{KV}$ 、 $3.0 \times 10^{-8}\text{C/cm}^2$ の電子線を所定パターンに従ってレジスト膜面に照射し、実施例1と同一条件下で、現像、リンス、ポストベークをし、このレジスト膜のSEMによる観察の結果は実施例1とほとんど同様で、実施例1に準じて行なったエッチング結果、 $0.3\ \mu\text{m}$ の直線状のシャープなパターンがSEMで観察された。

## 比較例3

分散度4.1、分子量45.4万の共重合体(TFEMA/TFPMA-2/1(モル比))をレジスト主剤とした場合は実施例3と同一条件下の解像度は $0.8\ \mu\text{m}$ であった。

この結果は、実施例1～3が単分散ポリマー採用による解像度向上効果を示しているものである。

## 1. 事件の表示

特願昭63-145207号

## 2. 発明の名称

高解像度放射線感応ボジ型レジスト

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都台東区台東1丁目5番1号

名称 (319) 凸版印刷株式会社

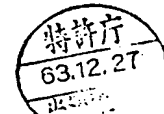
代表者 鈴木和夫



## 4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 5. 補正の内容



## 明細書の発明の詳細な説明の欄の補正

明細書第7頁第14行目「50ml」を「500 ml」と補正する。